

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-264333

(43)Date of publication of application : 25.11.1991

(51)Int.Cl.

B29C 55/02
C08J 5/18
D01F 6/74
// C08G 73/10
B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 02-062569

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 15.03.1990

(72)Inventor : MITA TATSU
FURUCHI MASAKATSU
YOKOTA RIKIO
YONEZAWA TORU

(54) POLYIMIDE STRETCHED FORMED BODY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain aromatic polyimide stretched formed body having superior physical properties by a constitution wherein the formed body concerned consists of specified aromatic tetracarboxylic acid component and specified aromatic diamine component.

CONSTITUTION: Thin film or fibrous body is made out of aromatic polyamic acid obtained by polymerizing in organic polar solvent almost equimolar aromatic tetracarboxylic acid component, which contains 80mol% or more of pyromellitic acids, and aromatic diamine component, which contains 80mol% or more of 3,4'-diamino diphenyl ether. Next, the thin film or fibrous body made out of said polyamic acid solution is heated up to 200°C or higher so as to form polyimide formed body. Said polyimide formed body is stretched at 250-450°C by the draw ratio of 150-350%. Finally, the resultant stretched formed body is treated by heating up to 200°C or higher. The formed body has the tensile strength of 20-100kg/mm² and the Young's modulus of 700-3,000kg/mm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP3264333

Publication Title:

POLYIMIDE STRETCHED FORMED BODY AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract:

PURPOSE: To obtain aromatic polyimide stretched formed body having superior physical properties by a constitution wherein the formed body concerned consists of specified aromatic tetracarboxylic acid component and specified aromatic diamine component.

CONSTITUTION: Thin film or fibrous body is made out of aromatic polyamic acid obtained by polymerizing in organic polar solvent almost equimolar aromatic tetracarboxylic acid component, which contains 80mol% or more of pyromellitic acids, and aromatic diamine component, which contains 80mol% or more of 3,4'-diamino diphenyl ether. Next, the thin film or fibrous body made out of said polyamic acid solution is heated up to 200 deg.C or higher so as to form polyimide formed body. Said polyimide formed body is stretched at 250-450 deg.C by the draw ratio of 150-350%. Finally, the resultant stretched formed body is treated by heating up to 200 deg.C or higher. The formed body has the tensile strength of 20-100kg/mm² and the Young's modulus of 700-3,000kg/mm².

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平3-264333

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月25日

B 29 C 55/02
 C 08 J 5/18
 D 01 F 6/74
 // C 08 G 73/10
 B 29 K 79:00
 B 29 L 7:00
 C 08 L 79:08

C F G

A

N T F

7258-4F
 8517-4F
 7199-3B
 8830-4J

4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリイミド延伸成形体及びその製造法

⑮ 特 願 平2-62569

⑯ 出 願 平2(1990)3月15日

⑰ 発 明 者 三 田 達 東京都板橋区小茂根4-12-11
 ⑰ 発 明 者 古 知 政 勝 東京都多摩市永山5-26-4
 ⑰ 発 明 者 横 田 力 男 埼玉県入間市豊岡2-3-6
 ⑰ 発 明 者 米 澤 徹 神奈川県横浜市金沢区富岡西5-11-10
 ⑰ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド延伸成形体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ビロメリット酸類を80モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを80モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とから得られた芳香族ポリイミドからなり、そして、

引張強度が20～100 kg/mm²であると共に、ヤング率が700～3000 kg/mm²であるポリイミド延伸成形体。

(2) ビロメリット酸類を80モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを80モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とを、概略等モル、有機極性溶媒中で重合して得られた芳香族ポリアミック酸溶液から薄膜又は繊維状体を形成し、次いで、それらのポリアミック酸溶液の薄膜又は繊維状体を200℃以上に加熱してポリイミド成形体を形成

し、そして、該ポリイミド成形体を250～450℃の温度で、1.5～3.5倍に延伸し、最後に、該延伸成形体を200℃以上の温度で加熱処理することを特徴とするポリイミド延伸成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、ビロメリット酸系の特定の芳香族ポリイミドからなり、極めて優れた物性、特に極めて高いヤング率(引張弾性率)を有する高配向性の芳香族ポリイミド延伸成形体(例えば、フィルム、繊維等)に関するものであって、そして、そのポリイミド延伸成形体を、特定の条件で延伸して製造する新規な製造法に関するものである。

この発明のビロメリット酸系のポリイミド延伸成形体は、特定のジアミン成分を使用することによって、従来の溶液流延法で成形したこの種の芳香族ポリイミドフィルムなどと比較して、高いレベルの引張強度、耐熱性などを有していると共に、極めて高いヤング率を有しているので、特に、薄

いフィルム又は細い繊維としても、種々の用途に好適に使用することができる。

(従来技術の説明)

従来、熱収縮性を有する芳香族ポリイミドフィルム(延伸フィルム)を製造する方法としては、例えば、特公昭57-41330号公報に記載されているように、ビフェニルテトラカルボン酸系の芳香族ポリイミド前駆体(ポリアミック酸、又はポリイミド酸)の溶液を20~200℃の温度に保ち流延法で製膜し、そして、200~300℃の温度に加熱して揮発分含有率が10重量%以下になるまで乾燥させて得られるポリアミック酸のアミド酸結合の少なくとも50%がイミド結合に転化したポリイミドフィルムを得、その後、該ポリイミドフィルムを少なくとも一方向に延伸倍率が1.05~5倍になるように100~500℃の温度で延伸する方法が、提案されている。

しかし、前記の公知の方法では、熱収縮性を有する特定のビフェニルテトラカルボン酸系のポリイミドフィルムを製造することが一応できるけれ

ども、ピロメリット酸類と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから得られた芳香族ポリアミック酸と有機極性溶媒とからなる『自己支持性の未延伸フィルム』については、延伸操作自体が容易でなく、得られた延伸成形体が充分に高い物性を有するものではなかった。

(解決すべき問題点)

この発明の目的は、高い物性(特に、高いヤング率を有する)のピロメリット酸系の芳香族ポリイミド延伸成形体を提供すること、並びに、その高物性の芳香族ポリイミド延伸成形体を容易に製造する方法を提供することである。

(問題点を解決すべき手段)

この出願の第1の発明は、ピロメリット酸類を80モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを80モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とから得られた芳香族ポリイミドからなり、そして、

引張強度が20~100 kg/㎠²であると共に、ヤング率が700~3000 kg/㎠²であるポリ

イミド延伸成形体に関するものであり、さらに、

第2の発明は、ピロメリット酸類を80モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを80モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とを、概略等モル、有機極性溶媒中で重合して得られた芳香族ポリアミック酸溶液からその薄膜又は繊維状体を形成し、次いで、そのポリアミック酸溶液の薄膜又は繊維状体を200℃以上に加熱してポリイミド成形体を形成し、そして、該ポリイミド成形体(未延伸成形体)を250~450℃の温度で、1.5~3.5倍に延伸し、最後に、該延伸成形体を200℃以上の温度で加熱処理することを特徴とするポリイミド延伸成形体の製造法に関する。

以下、この出願の発明について、さらに詳しく説明する。

この発明のポリイミド延伸成形体における芳香族ポリイミドは、例えば、ピロメリット酸又はその酸二無水物、あるいは、その酸エステル化物などから選ばれた少なくとも一種のピロメリット

酸類を、80モル%以上、好ましくは90モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、80モル%以上、好ましくは90モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とを、両成分概略等モルで使用して、重合することによって得られるピロメリット酸系の芳香族ポリイミドからなるものである。

前記のピロメリット酸系の芳香族ポリイミドは、その二次転移温度が約280~380℃、特に好ましくは300~360℃程度であることが好ましい。

前記の芳香族テトラカルボン酸成分において、ピロメリット酸類の他に併用することができるテトラカルボン酸化合物類としては、例えば、ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸またはその酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタンまたはその酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパンまたはその酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホンまた

はその酸二無水物などを挙げることができる。

前記の芳香族ジアミン成分において、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルの他に併用することができる芳香族ジアミン化合物類としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルなどの他のジアミノジフェニルエーテル類、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,4'-ジアミノジフェニルプロパンなどのジアミノジフェニルアルカン類、並びに、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどを挙げることができ、特に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類が好適である。

この発明のポリイミド延伸成形体においては、芳香族ポリイミドを製造するための前記の芳香族ジアミン成分中の3,4'-ジアミノジフェニルエーテルが少ない含有率となり過ぎると、そのような低含有率のジアミン成分から得られた芳香族ポリ

イミド成形体を延伸することが困難となったり、また、その芳香族ポリイミドからなる延伸成形体が、機械的物性の低下したものとなるので適当ではない。

この発明の芳香族ポリイミド延伸成形体は、特に、前述のピロメリット酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする芳香族ジアミン成分とから得られた『ピロメリット酸系の芳香族ポリイミド』からなり、しかも、引張強度が20～100 kg/㎠²、好ましくは25～95 kg/㎠²程度であると共に、ヤング率（引張弾性率）が700～3000 kg/㎠²、好ましくは750～2600 kg/㎠²程度であるポリイミド延伸成形体である。

この発明のポリイミド延伸成形体は、前述の引張強度およびヤング率を有していると共に、破断点伸び率が10%以下、特に2～8%程度であることが好ましく、例えば、厚さが500 μm以下、特に1～200 μm程度のフィルム状体（シート

状体）、あるいは、径が1000 μm以下、特に1～500 μm程度である繊維状体などの高配向性の芳香族ポリイミド延伸成形体であることが好ましい。

従来、この発明のポリイミド延伸成形体のような、高い耐熱性、引張強度20 kg/㎠²以上などを保持すると共に、ヤング率700 kg/㎠²以上を有する『ピロメリット酸系の芳香族ポリイミド延伸成形体』は、まったく知られていなかった。

この発明のポリイミド延伸成形体の製造法においては、例えば、まず、前述のピロメリット酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする芳香族ジアミン成分との概略等モル（±2.0モル%以内、特に±1.5%以内の差）を、有機極性溶媒中で、好ましくは80℃以下、特に好ましくは0～60℃の温度で重合して得られた『高分子量の芳香族ポリアミック酸』の溶液を使用して、ポリアミック酸溶液の薄膜、繊維状体などを形成し、それらの薄膜、繊維状体などを高温で加熱し

て、溶媒を除去すると共にポリマーをイミド化することによって未延伸のポリイミド成形体（未延伸成形体）を形成し、そして、前記の未延伸成形体を、250～450℃の温度で、延伸倍率1.5～3.5倍に延伸することによって、ピロメリット酸系の芳香族ポリイミドの延伸成形体を再現性よく形成し、最後にその延伸成形体を200℃以上の温度で加熱処理することによって、ピロメリット酸系のポリイミド延伸成形体を製造することができる。

この発明の製造法においては、ピロメリット酸系の芳香族ポリイミドの未延伸成形体を形成している『ポリイミドの芳香族ジアミンの残基』が、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（3,4'-DADE）の残基であることが特に重要であり、前記の3,4'-DADE以外のジアミンの残基からなるポリイミドでは、高温で充分な延伸すら行うことができないことがあり、また、延伸が可能であったとしても高い物性を有するポリイミド延伸成形体を得られないのである（比較例2を参照）。

さらに、この発明の製造法においては、ピロメリット酸系のポリイミド成形体（未延伸成形体）を、高温で延伸することにも特徴があり、例えば、比較例2および3に示したように、前述のピロメリット酸と3,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから得られたポリアミック酸の成形体を延伸して、その後、延伸成形体を形成しているポリマーをイミド化してポリイミド延伸成形体を製造しても、高い物性のポリイミド延伸成形体を得ることができないのである。

前述の芳香族ポリアミック酸の製造の際に使用される重合用の有機極性溶媒としては、ポリアミック酸を3重量%以上、特に5重量%以上均一に溶解することができる有機極性溶媒であり、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-メチルエチルアセトアミドなどのN,N-ジ低級アルキルカルボキシルアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホ

ン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシドなどの有機極性溶媒をそれぞれ挙げることができ、そして、前述のそれぞれの有機極性溶媒は、いずれも同種の有機極性溶媒であることが好ましい。

この発明の製造法において使用される「前記の芳香族ポリイミドフィルム又は繊維などの未延伸成形体」は、自己支持性を有すること、および、延伸倍率が1.2倍以上に延伸されておらず実質的に未延伸状態である成形体であり、未延伸成形体を製造する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、前記の芳香族ポリアミック酸の有機極性溶媒に均一に溶解しているポリアミック酸溶液を使用して、40～150℃、特に好ましくは40～120℃の温度で溶液流延製膜法によって製膜するか、あるいは、同様の温度で紡糸することによって形成された液状のフィルム状体または繊維状体から、200℃以上、特に200～400℃の温度で溶媒の大部分を蒸発して除去すると共に、芳香族ポリアミック酸をイミド化することによ

ってポリイミドフィルムまたは固化繊維などの未延伸の成形体を製造することができる。

この発明の製造法においては、前述のようにして得られた「ポリイミドの未延伸成形体」を、延伸温度250～450℃、好ましくは280～400℃程度で、1.5～3.5倍、好ましくは1.8～3.2倍程度に少なくとも一つの方に、延伸（一軸又は二軸延伸）し、次いで、その延伸成形体を200℃以上、好ましくは200～550℃、特に250～530℃の高温で加熱処理して、ピロメリット酸系の芳香族ポリイミド延伸成形体を製造するのである。

前記の「未延伸成形体」の製造とその延伸操作は、公知の手段で行うことができるが、例えば、前記の未延伸成形体の両端を、基盤に適当な間隔で設置された一対の支持部材間にたるみのないよう張り渡して設置すると共にその未延伸成形体の両端をチャックなど固定具で支持部材にそれぞれ固定し、前記一対の支持部材の間隔を基盤に沿って徐々に広げることによって、前記「未延伸成

形体」を適当な延伸倍率に延伸することによって行うことができる。

前述の延伸成形体を200以上の温度で加熱処理する際には、加熱処理される延伸成形体を少なくとも延伸成形体の延伸方向の両端を、一対の支持部材、枠などで一定の距離で固定してその加熱処理を行うことが好ましく、また、例えば、最初に200～280℃の温度で一次加熱処理し、次いで280～350℃で二次加熱し、さらに、350より高い温度で三次加熱処理するという多段階での昇温による加熱処理を行うこともできる。

前記の加熱処理は、芳香族ポリイミド延伸成形体を最終的に350～550℃、特に360～520℃の温度で行うことが、高い物性の延伸成形体を得ることができるので、最適である。

この発明の製造法において、ポリイミド成形体（未延伸成形体）の製造に使用される前記の芳香族ポリアミック酸は、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから約60℃以下の低温での重合で得られたポリアミック酸系の可溶性

ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）であると共に、対数粘度（測定温度：30℃、濃度：0.5g/100ml 溶媒、溶媒：N,N-ジメチルアセトアミド）が、0.1～7、特に0.2～5程度であり、イミド化率が30%以下、特に20%以下、さらに好ましくは10%以下であって、そして、前述の有機極性溶媒に約40重量%の濃度にまで、均一に溶解させることができるポリマーであることが好ましい。

前記の対数粘度は、次式によって算出された値である。

$$\text{対数粘度} = \frac{\text{自然対数（溶液粘度／溶媒粘度）}}{\text{溶液の濃度}}$$

前記のイミド化率は、赤外線分析法（IR法）によって決定されるイミド化率であり、試料の赤外線吸収スペクトルのイミド結合に基づく吸収ピークである1780cm⁻¹の吸光度と、フェニル基に基づく吸収ピークである1510cm⁻¹の吸光度との比からイミド化率を算出することができる。

この発明の製造法では、ピロメリット酸類を主

成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする芳香族ジアミン成分とから得られた『特定のピロメリット酸系の芳香族ポリイミド成形体（未延伸成形体）』を、250～450℃の高温で1.5～3.5倍に延伸して、最後に、高温で加熱処理することに主な特徴があり、そのような製法によって、高い物性を有するピロメリット酸系の芳香族ポリイミド延伸成形体を再現性よく製造することができるのである。

〔実施例〕

実施例1～8

ピロメリット酸二無水物32.719g（0.15モル）と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル30.036g（0.15モル）とを、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）溶媒565gの中で、重合温度25℃および窒素雰囲気中で6時間重合して得られた芳香族ポリアミック酸溶媒（ポリマー濃度：10重量%、25℃の溶液粘度（回転粘度計

によって測定した溶液粘度）；130ポイズ、対数粘度（濃度：0.5重量%、測定温度：30℃）；1.80）を調製した。

そして、前記芳香族ポリアミック酸溶液を使用して、ガラス板上に均一な厚さに約50℃で溶液流延して、その結果形成された液状の薄膜を55℃で1時間乾燥し、さらに、50℃で24時間真空乾燥した後、150℃で60分間、200℃で60分間、250℃で120分間の条件で、ピロメリット酸系の芳香族ポリイミドフィルム（ポリマーのイミド化率90%以上、ポリマーの二次転移温度；330℃）を形成した。

前記のポリイミドフィルムを幅10mm及び長さ70mmの長方形片に切り出して、そのポリイミドフィルム片を約50mmの間隔で基体に配設された一対の支持部材（幅10mm）間にたるみのないように張り渡して設置し、そのフィルムの両端をチャックで挟み込んで固定し、その状態で、昇温速度1℃/秒で昇温して、第1表に示す延伸温度で、10分間支持部材間でフィルムを保持した後、前

記一対の支持部材の片方を約1分間以内で徐々に移動させてその支持部材の間隔を大きくして、ポリイミドフィルムについて、第1表に示す延伸倍率で延伸を行った。

実施例1～6では、このようにして得られた延伸成形体の物性を測定した。

また、実施例7～8では、前述の延伸操作を行った後、延伸されたポリイミドフィルム（延伸成形体）を、該延伸成形体が支持部材に取り付けられたまま、さらに、第1表に示す条件で加熱処理を行って、芳香族ポリイミド延伸成形体を製造した。

前述のようにして得られた延伸成形体の物性をそれぞれ第1表に示す。

比較例1

延伸倍率を1.3としたほかは、実施例1と同様にしてポリイミド延伸成形体を製造した。

前述のようにして得られた延伸成形体の物性を第1表に示す。

比較例2

芳香族ジアミン成分として、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルの代わりに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用したほかは、実施例1と同様にしてポリアミック酸溶液を調製した。

そして、前記のポリアミック酸溶液を使用し、延伸倍率を1.8としたほかは実施例1と同様にしてポリイミド延伸成形体を製造した。

前述のようにして得られた延伸成形体の物性を第1表に示す。

第 1 表

	ポリイミドのモノマー 酸成分 ジアミン 成分	延伸条件		延伸成形体の加熱処理		芳香族ポリイミド延伸成形体の物性	
		延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	処理温度 (℃)	時間 (分)	引張強度 (kg/mm ²)	ヤング率 (%) (kg/mm ²)
実施例1	PDA 3,4'-DADE	350	2.0	—	—	32	120 940
2	" "	310	2.2	—	—	30	20.9 790
3	" "	330	2.6	—	—	53	120 1240
4	" "	350	2.7	—	—	57	5.9 1600
5	" "	350	2.8	—	—	52	4.6 1800
6	" "	350	3.0	—	—	93	5.5 2600
7	" "	350	2.5	350	120	36	6.3 1080
8	" "	400	3.0	400	120	79	9.1 2010
比較例1	PDA 3,4'-DADE	350	1.3	—	—	20	52.9 530
2	PDA 4,4'-DADE	400	1.8	—	—	37	13.5 580

(本発明の作用効果)

この発明の芳香族ポリイミド延伸成形体は、主としてピロメリット酸類と3,4'-ジアミノビフェニルエーテルとから得られた高耐熱性の芳香族ポリイミドからなるフィルム状体又は繊維状体などの延伸成形体であり、引張強度が20～100 kg/mm²であって、しかも、ヤング率(引張弾性率)が、800～3000 kg/mm²であるという高い物性を有するピロメリット酸系の芳香族ポリイミド延伸成形体を初めて提供するものである。

そして、この発明の芳香族ポリイミド延伸成形体の製造法は、主としてピロメリット酸類と3,4'-ジアミノビフェニルエーテルとから得られた芳香族ポリアミック酸溶液を使用して、成形せられたポリイミド成形体(未延伸成形体)を高温で延伸して、加熱処理することによって、前記の高い物性を有する芳香族ポリイミド延伸成形体を再現性よく製造することができる方法である。

特許出願人 宇部興産株式会社